

Stabilised CPVC (chlorinated PVC)

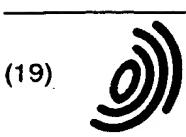
Patent Number: EP0743339
A
Publication date: 1996-11-20
Inventor(s): KAUFHOLD JOHANNES (DE); SANDER HANS-JUERGEN (DE)
Applicant(s): CIBA GEIGY AG (CH)
Requested Patent: EP0743339, B1
Application Number: EP19960810294 19960506
Priority Number(s): CH19950001458 19950517
IPC Classification: C08K13/02 ; C08L27/24
EC Classification: C08K3/22, C08K5/57, C08K5/58
Equivalents: BR9602295, CA2176650, DE59602223D, ES2135862T, JP8311286, NO310662B, NO962009, ZA9603898

Abstract

A compsn. contg. chlorinated PVC (CPVC) and a stabiliser combination comprising (A) at least one organo-tin cpd. of formula $\text{Ar}^1\text{SnAr}^2\text{QAr}^3\text{R}^4$ (I), (II)-(V), $\text{R}^1\text{SnAr}^2\text{QAr}^3\text{R}^4$ (VI) or $\text{Ar}^1\text{R}^1\text{SnAr}^2\text{QAr}^3\text{R}^4$ (VII), in which R^1 , R^2 = 1-12C alkyl or 3-11C alkoxy carbonylethyl; $\text{Q} = \text{S}$ or OCO ; if $\text{Q} = \text{S}$, R^4 = 8-18C alkyl, R^3 = COOR^5 or OCOR^5 ; if $\text{Q} = \text{OCO}$, R^4 = 1-18C alkyl, 2-18C alkenyl, Ph (opt. substd. with 1-4C alkyl) or $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}^5$; R^3 = CH_2 , C_2H_4 or o-phenylene; R^5 = 5-18C alkyl; R^6 = 1-18C alkyl, 5-7C cycloalkyl or benzyl; if $\text{Q} = \text{S}$, R^6 = CH_2 , C_2H_4 or o-phenylene; if $\text{Q} = \text{OCO}$, R^6 = 1-8C alkylene, o-phenylene or $-\text{CH}=\text{CH}-$; R^7 = 2-4C alkylene or 4-8C alkylene with in-chain O; R^8 = 1-18C alkyl, 2-18C alkenyl, Ph (opt. substd. with 1-4C alkyl) or $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}^5$; $\text{X} = -\text{O}-$ or $-\text{OCO}-\text{R}^9-\text{COO}-$; R^9 = 1-8C alkylene, o-phenylene or $-\text{CH}=\text{CH}-$; $\text{p} = 1$ or 2; $\text{q} = (4-\text{p})/2$; $\text{r} = \text{more than } 1$; $\text{i} = 1$ or 2; $\text{j} = 1-6$; $\text{k} = 1-3$; $\text{m} = 1-4$; and (B) at least one oxide and/or hydroxide of an alkali or alkaline earth metal. Also claimed is (i) a stabiliser combination for CPVC contg. (A) and (B), and (ii) a process for stabilising CPVC by addn. of the above stabiliser combination.

Data supplied from the esp@cenet database - I2





(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 743 339 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.11.1996 Patentblatt 1996/47

(51) Int. Cl. 6: C08K 13/02, C08L 27/24
// (C08K13/02, 3:22, 5:57, 5:58)

(21) Anmeldenummer: 96810294.7

(22) Anmeldetag: 06.05.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FR GB IT NL SE

(30) Priorität: 17.05.1995 CH 1458/95

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
4002 Basel (CH)

(72) Erfinder:

- Kaufhold, Johannes
64678 Lindenfels (DE)
- Sander, Hans-Jürgen
64653 Lorsch (DE)

(54) Stabilisiertes CPVC (chloriertes PVC)

(57) Chloriertes PVC (CPVC) wird durch Zugabe einer Kombination aus Organozinnverbindungen und Alkali- oder Erdalkalimetallociden bzw. -hydroxiden gegen Belastungen durch Wärme und Friction stabilisiert.

EP 0 743 339 A1

Beschreibung

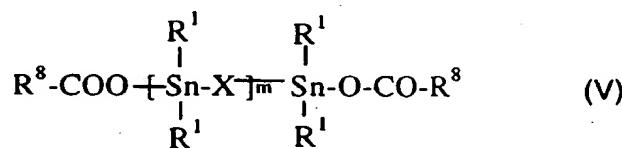
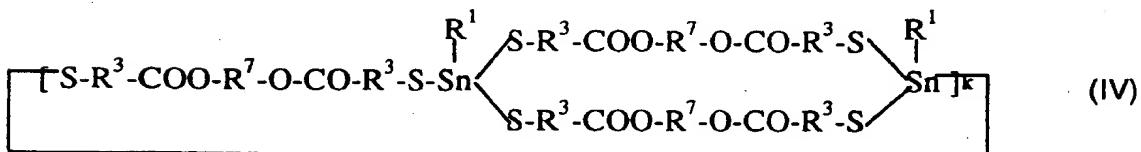
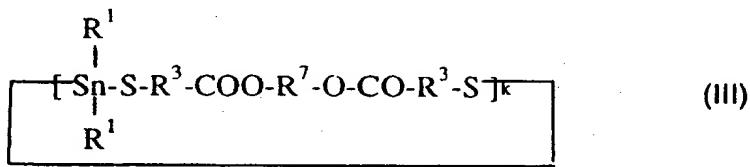
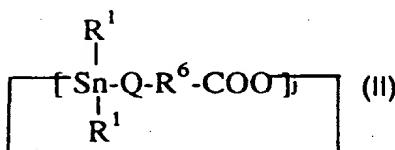
Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend chloriertes PVC und eine Stabilisatorkombination aus Organozinnstabilisator und Alkali- oder Erdalkalimetallocid bzw. -hydroxid sowie die Stabilisatorkombination selbst und deren Verwendung.

Organozinnverbindungen sind seit längerem als Stabilisatoren für PVC bekannt (s. z.B. US 4,743,640, Spalten 4 bis 6 und US 4,839,409, Spalten 4 bis 9) und werden z.B. auch bei der Spritzgußverarbeitung von chloriertem Polyvinylchlorid (CPVC) eingesetzt (G.T. Dalal, J. Vinyl. Techn. 7, 36 (1985); US 4,347,205; WO 90 03 999; US 4,331,775; US 4,345,040). Bei diesem Verfahren kann das Material auf zweierlei Weise belastet werden: Zum einen durch Scherkräfte (friktiv) und zum anderen durch hohe Temperaturen. In beiden Fällen steigt die Beanspruchung bei längeren Verweilzeiten im Verarbeitungsgerät. Für derartige Bedingungen sucht man weiterhin nach wirksamen Stabilisatorkombinationen, welche einen größtmöglichen Schutz gegen den Abbau durch thermische und friktive Belastungen bieten.

Überraschenderweise bewirkt die Kombination von Organozinnstabilisatoren mit Oxiden oder Hydroxiden von Alkali- oder Erdalkalimetallen eine deutliche Verbesserung der thermischen und mechanischen Belastbarkeit bei der Verarbeitung von CPVC.

Die Erfindung betrifft somit eine Zusammensetzung enthaltend chloriertes PVC (CPVC) und als Stabilisatorkombination

A) mindestens eine Organozinnverbindung einer der Formeln I bis VII



R_pSnS_q

(VI)

oder

5

 $[R_pSnS_q]_r$

(VII)

worin

R und R¹ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl oder C₃-C₁₁-Alkoxy carbonyl ethyl bedeuten,

Q die Bedeutung von -S- oder -O-CO- hat und,

R², wenn Q für -S- steht, C₈-C₁₈-Alkyl oder ein Rest -R³-COO-R⁴ oder -R³-O-CO-R⁴ ist,R², wenn Q für -O-CO- steht, C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, Phenyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, oder ein Rest -CH=CH-COO-R⁵ ist,R³ Methylen, Ethylen oder o-Phenylen,15 R⁴ C₅-C₁₈-Alkyl,R⁵ C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl oder Benzyl bedeuten,R⁶, wenn Q für -S- steht, Methylen, Ethylen oder o-Phenylen,R⁶, wenn Q für -O-CO- steht, C₁-C₈-Alkylen, o-Phenylen oder eine Gruppe -CH=CH-bedeutet,R⁷ C₂-C₄-Alkylen oder durch -O- unterbrochenes C₄-C₈-Alkylen darstellt,20 R⁸ C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, Phenyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, oder ein Rest -CH=CH-COO-R⁵ ist.X unabhängig voneinander die Bedeutung -O- oder -O-CO-R⁹-COO- hat,R⁹ C₁-C₈-Alkylen, o-Phenylen oder eine Gruppe -CH=CH- bedeutet,

p 1 oder 2, q (4-p)/2, und r > 1 sind,

25 i die Zahl 1 oder 2, j eine Zahl aus dem Bereich von 1 bis 6, k eine Zahl aus dem Bereich von 1 bis 3 und m eine Zahl aus dem Bereich von 1 bis 4 darstellen, sowie

B) mindestens ein Oxid und/oder Hydroxid eines Alkali- oder Erdalkalimetalls.

30 R, R¹, R², R⁴, R⁵ und R⁸ als Alkyl sind im Rahmen der angegebenen Definitionen z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Isooctyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl.Isooctyl bedeutet die Alkyreste des aus dem Oxoprozess stammenden Gemisches von primären verzweigten Alkoholen R'CH₂OH, wobei R' eine verzweigte Heptylgruppe ist (Merck Index 10th.ed., 5041).

35 R als Alkyl bedeutet bevorzugt n- und iso-Alkyreste, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl und n-Butyl.

R¹ hat als Alkyl bevorzugt die Bedeutung von Methyl, Butyl oder Octyl.R und R¹ als C₃-C₁₁-Alkoxy carbonyl ethyl bedeuten C₁-C₈-Alkyl-O-CO-CH₂-CH₂-.R² und R⁸ als C₂-C₁₈-Alkenyl bedeuten z.B. Ethenyl (Vinyl), Propenyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutene, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methyl-but-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, iso-Dodecenyl, n-Heptadec-8-enyl, n-Octadec-2-enyl, n-Octadec-4-enyl.40 Die Bedeutung von R² und R⁸ als mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl umfaßt beispielsweise Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, Isopropylphenyl oder tert-Butylphenyl.R², R⁶, R⁸ und R⁹ als -CH=CH-COO-R⁵ beziehungsweise -CH=CH- leiten sich von Maleinsäure oder Fumarsäure ab, vorzugsweise von Maleinsäure.45 R⁵ als C₅-C₇-Cycloalkyl ist Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, vorzugsweise Cyclopentyl oder Cyclohexyl, vor allem Cyclohexyl.R⁶ und R⁷ als Alkylen bedeuten einen zweiwertigen Alkylrest; im Rahmen der angegebenen Kettenlängen sind R⁶ und R⁷ z.B. Methylen, Ethylen, -(CH₂CH₃)-CH₂-·, -(CH₂)₃·, -(CH₂)₄·, -(CH₂)₆·, -(CH₂)₈·, -CH₂-CH(C₂H₅)-(CH₂)₄·, -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-·; bevorzugt sind geradkettige Reste.50 R⁷ bedeutet als durch -O- unterbrochenes C₄-C₈-Alkylen beispielsweise -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂·, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₃·, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₄· oder -(CH₂)₄-O-(CH₂)₄·, insbesondere -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂·. Die Einheit (O-CH₂-CH₂) kann auch mehrfach vorhanden sein. Beispiele für solche Reste sind (CH₂)₂-(O-CH₂CH₂)₂· und -(CH₂)₂-(O-CH₂CH₂)₃·.

Der Index r ist nach oben offen, weil es sich bei den Sulfiden um amorphe, koordinativ vernetzte Gitterstrukturen handeln kann. Man kann auch wie in Formel VI auf die Darstellung dieses Sachverhalts verzichten. Formeln VI und VII sind somit im wesentlichen austauschbar. Beispielhafte Strukturen der Sulfide finden sich weiter unten unter "Typische Sulfide".

55 Chloriertes PVC (post-chlorinated polyvinyl chloride), CPVC, erhält man durch nachträgliches Chlorieren aus PVC. Der Chlorgehalt liegt nach der Chlorierung über dem für PVC üblichen von ca. 57%; er kann bis 74% betragen und liegt gewöhnlich bei 63 bis 69% [Siehe dazu G.T. Dalal, J. Vinyl. Techn. 7, 36 (1985)].

Das PVC kann auf verschiedene Weise nachchloriert werden, beispielsweise in Suspension unter UV Licht (US 4,345,040; US 2,996 489; US 3,100 762). Man setzt das PVC dabei bevorzugt in grob granulierter Form ein, und es kann sich um hoch- oder niedermolekulares PVC handeln, wobei hochmolekulares bevorzugt eingesetzt wird.

Das CPVC wird beispielsweise verwendet für Rohre, Leitungen, Behälter, Werkstücke, Armaturen, elektrische Komponenten, Automobilteile und weitere starre Artikel. Besonders geeignet ist es für Anwendungen, bei denen höhere Drücke und Temperaturen gleichzeitig herrschen. Anwendungsgebiete sind z.B. Anlagenbau, Heißwassersysteme, Filteranlagen und Dachrinnen.

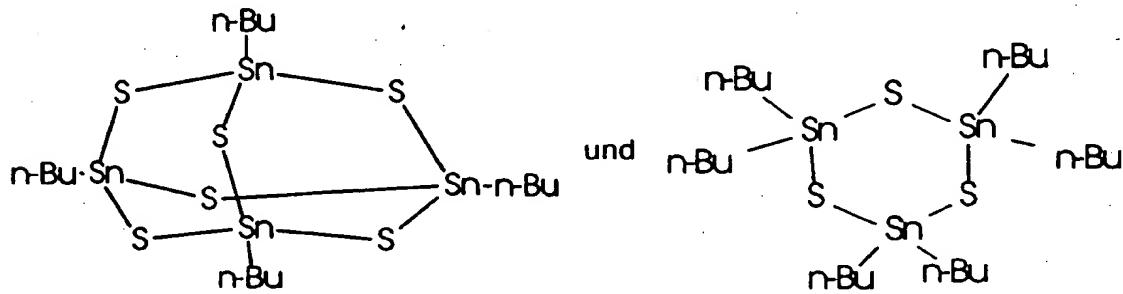
Alkali- oder Erdalkalimetalle können z.B. Li, Na, K, Mg, Ca, Sr oder Ba sein. Als deren Oxide bzw. Hydroxide kommen insbesondere in Frage: CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, KOH, NaOH. Bevorzugt sind CaO, Ca(OH)₂, MgO und Mg(OH)₂.

Die Erfindung betrifft auch die Stabilisatorkombination für CPVC enthaltend die anfangs beschriebenen Komponenten A) und B) sowie gegebenenfalls weitere Zusätze.

Die Organozinnverbindungen der Formeln I bis VII sind bekannt (Siehe z.B. die eingangs genannten Literaturstellen sowie US 5,021,491 und die dort referierten: US 2,731,482, US 2,731,484, US 2,713,585, US 2,648,650, US 3,507,827). Insbesondere kann es sich um Carboxylate, Mercaptide und Sulfide handeln.

Typische Mercaptide sind: Methylzinntris(alkylthioglykolat) oder -tris(alkylthiopropionat), n-Butylzinn-tris(alkylthioglykolat), n-Butoxycarbonylethylzinn-tris(alkylthioglykolat), Dimethylzinn-bis(alkylthioglykolat) oder -bis(alkylthiopropionat); Di-n-butylzinn-bis(alkylthioglykolat) oder -(alkylthiopropionat); Bis-(n-butoxycarbonylethyl)zinn-tris(alkylthioglykolat) sowie n-Octylzinn-tris(isooctylthioglykolat).

Typische Sulfide sind solche der Formeln VI und VII, z.B.



Typische Carboxylate sind Di-n-butylzinn-bis(methylmaleat), Di-n-butylzinn-bis(butylmaleat) und polymeres Di-n-butylzinnmaleat.

Bevorzugt bedeuten in den Verbindungen der Formeln I bis IV:

R¹ C₁-C₁₂-Alkyl,

R², wenn Q für -S- steht, C₈-C₁₈-Alkyl oder einen Rest -R³-COO-R⁴,

R², wenn Q für -O-CO- steht, C₇-C₁₈-Alkyl, C₈-C₁₈-Alkenyl, Phenyl, oder einen Rest -CH=CH-COO-R⁵,

R³ Methylen, Ethylen oder o-Phenylen,

R⁴ C₅-C₁₈-Alkyl,

R⁵ C₁-C₁₈-Alkyl oder C₅-C₇-Cycloalkyl,

R⁶, wenn Q für -S- steht, Methylen, Ethylen oder o-Phenylen,

R⁶, wenn Q für -O-CO- steht, C₁-C₄-Alkylen, o-Phenylen oder eine Gruppe -CH=CH-,

R⁷ C₂-C₄-Alkylen oder durch -O- unterbrochenes C₄-C₈-Alkylen,

i die Zahl 1 oder 2, j eine Zahl aus dem Bereich von 1 bis 6 und k eine Zahl aus dem Bereich von 1 bis 3.

Besonders bevorzugt bedeuten in den Verbindungen der Formeln I bis IV:

R¹ C₃-C₉-Alkyl,

R², wenn Q für -S- steht, einen Rest -R³-COO-R⁴,

R², wenn Q für -O-CO- steht, C₇-C₁₁-Alkyl oder einen Rest -CH=CH-COO-R⁵,

R³ Methylen oder Ethylen,

R⁴ C₈-C₁₂-Alkyl,

R⁵ C₁-C₁₈-Alkyl oder Cyclohexyl,

R⁶, wenn Q für -S- steht, Methylen oder Ethylen,

R⁶, wenn Q für -O-CO- steht, eine Gruppe -CH=CH-,

R^7 -C₂H₄- sowie i die Zahl 1 oder 2, j eine Zahl aus dem Bereich von 1 bis 6 und k eine Zahl aus dem Bereich von 1 bis 3.

Die Substituenten an den genannten Gruppierungen -CH=CH- sind besonders bevorzugt cis-ständig (Z-konfiguriert) und leiten sich in den Verbindungen von der Maleinsäure ab.

Ganz besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen, welche als Verbindung(en) der Komponente A) solche der Formel I und/oder III enthalten, worin R¹ Butyl oder Octyl, R³-CH₂-, R⁷-C₂H₄- und im Fall Q = S, R² für -CH₂-COO-R⁴ steht, R⁴ C₈-C₁₂-Alkyl ist, sowie im Fall Q = O-CO R², für -CH=CH-COO-R⁵ und R⁵ für C₁-C₁₈-Alkyl stehen.

Die Komponente A) ist im CPVC vorzugsweise zu 0,5 bis 5, insbesondere zu 1,5 bis 2,5 Gew.% enthalten, die Komponente B) bevorzugt zu 0,1 bis 4, insbesondere zu 0,5 bis 1,5 Gew.%.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten als Komponente A) vorzugsweise ein Gemisch von Verbindungen. Zusammensetzungen, welche als Komponente A) nur eine Verbindung enthalten, sind jedoch auch Gegenstand der Erfindung und weisen die gleichen vorteilhaften Eigenschaften auf.

Aus der Chemie der Organozinnstabilisatoren weiß man, daß diese im stabilisierten Substrat oft nicht mehr in der selben Form vorliegen, wie sie zugegeben wurden. Es entstehen gewöhnlich Reaktions-(Komproportionierungs-)produkte. Die Erfindung umfaßt selbstverständlich auch Zusammensetzungen, die solche aus den Verbindungen der Komponente A) entstandenen Produkte enthalten.

Zusammen mit den Verbindungen der Komponente A) der Formeln I bis VII können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch noch weitere Zinnstabilisatoren enthalten sein, sofern sie die durch die genannten Verbindungen erzielten verbesserten Eigenschaften nicht nachteilig beeinflussen. Bevorzugt sind jedoch diejenigen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, welche neben den oben beschriebenen Organozinnverbindungen der Komponente A) und deren Komproportionierungsprodukten keine weiteren Zinnstabilisatoren enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Organozinnverbindungen der Komponente A) in Kombination mit den oben als Komponente B) definierten Oxiden bzw. Hydroxiden zum Stabilisieren von CPVC. Dabei werden beispielsweise zu 100 Gewichtsteilen CPVC 0,5-5 Gewichtsteile mindestens einer der oben als Komponente A) definierten Organozinnverbindungen in Kombination mit 0,1-4,0 Gewichtsteilen (auf 100 Gewichtsteile CPVC) mindestens einer der oben als Komponente B) definierten Oxide bzw. Hydroxide von Erdalkali- oder Alkalimetallen gegeben. Insofern betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zum Stabilisieren von CPVC durch Zugabe der anfangs definierten Komponenten A) und B).

Das erfindungsgemäß stabilisierte CPVC eignet sich vornehmlich für die Spritzgußverarbeitung. Die Vorteile kommen bei dieser Art der Verarbeitung besonders gut zur Geltung. Insbesondere erzielt man eine überraschend gute Stabilisierung bei hoher Belastung durch Scherkräfte. Das ermöglicht eine unproblematische Verarbeitung im Spritzgußverfahren.

Zusätzlich zu der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination kann das CPVC noch weitere übliche Stabilisatoren enthalten.

Beispielhaft sind zu nennen: Antioxidantien, Perchlorate, Füllstoffe und Verstärkungsmittel, Metallseifen, beta-Diketone (1,3-Diketoverbindungen), Zeolith, Hydrotalcite, organische Phosphite, UV-Absorber und Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Dihydropyridine, sterisch gehinderte Amine (HALS), Gleitmittel, Fettsaureester, Paraffine, Treibmittel, optische Aufheller, Pigmente, Flammenschutzmittel, Antistatika, b-Aminocrotonate (wie z.B. in EP 0 465 405, S.6, Z. 9-14, erwähnt), Pyrrole (s. ebenda), Naphthole, Hydroxydiphenylamine, Phenylindole, Phosphate, Thiophosphate, Gelierhilfen, Modifikatoren (z.B. Schlagzähigkeits-Verbesserer, sog. *impact modifier*), weitere Metallstabilisatoren und Komplexbildner für Lewis-Säuren.

Dem Fachmann ist bekannt, welche Stoffe zu den genannten Gruppen gehören. Beispielhaft seien davon einige genannt:

Perchlorate (bzw. Perchlorsäure) entsprechen der Formel M(ClO₄)_n, wobei M⁺ für H⁺, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ oder Al³⁺ steht. Der Index n ist entsprechend der Wertigkeit von M 1, 2 oder 3.

Die Perchlorsäure oder das jeweilige Perchlorat können dabei in verschiedenen gängigen Darreichungsformen eingesetzt werden; z.B. als Salz oder wässrige Lösung aufgezogen auf ein Trägermaterial wie PVC, Ca-Silikat, Zeolith oder Hydrotalcite, oder eingebunden durch chemische Reaktion in einen Hydrotalcit. Sie können in einer Menge von beispielsweise 0,001 bis 5, zweckmäßig 0,01 bis 3, besonders bevorzugt 0,01 bis 2,0 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile CPVC, angewandt werden.

Als Füllstoffe werden z.B. Kreide, Kaolin, China-Clay, Talk, Silikate, Glasfasern, Glaskugeln, Holzmehl, Glimmer, Ruß, Graphit, Gesteinsmehl oder Schwerspat verwendet. Bevorzugt sind Talk und Kreide.

Die Füllstoffe können in einer Menge von vorzugsweise mindestens 1 Teil, beispielsweise 5 bis 200, zweckmäßig 50 bis 150 und insbesondere 15 bis 100 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile CPVC, eingesetzt werden.

Metallseifen sind in der Hauptsache Metallcarboxylate bevorzugt längerkettiger Carbonsäuren. Geläufige Beispiele sind Stearate und Laurate, auch Oleate und Salze kürzerkettiger Alkylcarbonsäuren. Oft verwendet man sog. synergistische Mischungen wie Barium/Zink-, Magnesium/Zink-, Calcium/Zink- oder Calcium/Magnesium/Zink-Stabilisatoren.

Die Metallseifen können einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden. Eine Übersicht über gebräuchliche Metallseifen findet sich in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol. A16 (1985) S.361 ff.

Als weitere Metallstabilisatoren sind Antimonstabilisatoren, z.B. der Formel $\text{Sb}(\text{SCH}_2\text{COO-}i\text{-octyl})$ zu nennen (vgl. US 4,743,640).

5 Verwendbare β -Diketone bzw. 1,3-Dicarbonylverbindungen können lineare oder cyclische Dicarbonylverbindungen sein. Gebräuchliche Beispiele sind in "Plastics Additives", Herausgeber R. Gächter und H. Müller, Hanser Verlag, 3. Auflage, 1990, S.306 ff genannt. Beispiele für 1,3-Dicarbonylverbindungen sind Acerilaceton, Butanoylacetone, Heptanoylacetone, Stearoylacetone, Palmitoylacetone, Lauroylacetone, 7-tert-Nonylthio-heptandion-2,4, Benzoylacetone, Dibenzoylmethan, Lauroylbenzoylmethan, Palmitoyl-benzoylmethan, Stearoylbenzoylmethan, Isooctylbenzoylmethan, 10 5-Hydroxycapronyl-benzoylmethan, Tribenzoylmethan, Bis(4-methylbenzoyl)methan, Benzoyl-p-chlorbenzoylmethan, Bis(2-hydroxybenzoyl)methan, 4-Methoxybenzoyl-benzoylmethan, Bis(4-methoxybenzoyl)methan, 1-Benzoyl-1-acetyl-nonan, Benzoyl-acetyl-phenylmethan, Stearoyl-4-methoxybenzoylmethan, Bis(4-tert-butylbenzoyl)methan, Benzoyl-formylmethan, Benzoyl-phenylacetylemethan, Bis(cyclohexanoyl)methan, Di(pivaloyl)methan, Acetessigsäure-methylester, -ethylester, -hexylester, -octylester, -dodecylester oder -octadecylester, Benzoylessigsäure-ethylester, -butylester, -2-ethylhexylester, -dodecylester oder -octadecylester, Stearoylessigsäure-ethyl-, -propyl-, -butyl-, -hexyl- oder -octylester und Dehydracetsäure sowie deren Zink-, Calcium- oder Magnesiumsalze.

15 Die 1,3-Diketoverbindungen können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 10, zweckmäßig 0,01 bis 3 und insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile CPVC, angewandt werden.

Als Antioxidantien kommen in erster Linie solche in Betracht, die eine sterisch gehinderte Phenolgruppe enthalten.

20 Bekanntestes Beispiel ist das 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT). Erwähnenswert sind auch die Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, Di-trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

25 Die Antioxidantien können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 10, zweckmäßig 0,1 bis 10 und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile CPVC, angewandt werden.

Als UV-Absorber und Lichtschutzmittel kommen in erster Linie Benzophenon- und Benzotriazolderivate in Betracht: Bekannte Produkte finden sich in "Plastics Additives", Herausgeber R. Gächter und H. Müller, Hanser Verlag, 3. Auflage, 1990, S. 205 ff.

30 Als Gleitmittel kommen beispielsweise in Betracht: Montanwachs, Fettsäureester, Komplexester, PE-Wachse, Amidwachse, Chlorparaffine, Glycerinester oder Erdalkaliseifen. Verwendbare Gleitmittel sind auch in "Plastics Additives", Herausgeber R. Gächter und H. Müller, Hanser Verlag, 3. Auflage, 1990, Kap. 6, Seiten 423-480 sowie in "Kunststoff Handbuch PVC" 2/1, 20. Aufl. 1986, S. 570-595, beschrieben.

35 Es kommen organische Phosphite der allgemeinen Formel $\text{P}(\text{OR}')_3$ in Betracht, wobei die Reste R' gleiche oder verschiedene Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkyl-Reste bedeuten. Besonders geeignete Phosphite sind Trioctyl-, Tridecyl-, Tridodecyl-, Tritetradecyl, Tristearyl-, Trioleyl-, Triphenyl-, Trikresyl-, Tris-p-nonylphenyl- oder Tricyclohexylphosphit und besonders bevorzugt sind die Aryl-Dialkyl- sowie die Alkyl-Diaryl-Phosphite, wie z.B. Phenylididecyl-, (2,4-Di-tert-butylphenyl)-di-dodecylphosphit, (2,6-Di-tert-butylphenyl)-di-dodecylphosphit und die Dialkyl- und Diaryl-pentaerythrit-diphosphite, wie Distearylpentaerythrit-diphosphit, sowie nichtstöchiometrische Triarylphosphite. z.B. der Zusammensetzung $(\text{H}_{19}\text{C}_9\text{-C}_6\text{H}_4)\text{O}_{1,5}\text{P}(\text{OC}_{12/13}\text{H}_{25/27})_{1,5}$. Bevorzugte organische Phosphite sind Distearyl-pentaerythrit-diphosphit, Trisnonylphenylphosphit und Phenyl-didecyl-phosphit.

40 Die organischen Phosphite können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 10, zweckmäßig 0,05 bis 5 und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile CPVC, angewandt werden.

45 Als Verbindungen aus der Reihe der Hydrotalcite oder Zeolithe kommen sowohl die natürlich vorkommenden Mineralien als auch synthetisch hergestellte Verbindungen in Betracht. Die zusätzliche Verwendung von Hydrotalciten oder/und Zeolithen in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist bevorzugt, da diese Verbindungen die Stabilisierung synergistisch verstärken können.

50 Die chemische Zusammensetzung der Hydrotalcite und Zeolithe ist dem Fachmann bekannt.

Beispiele für Hydrotalcite sind

55 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$,
 $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,
 $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{ZnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 8-9\text{H}_2\text{O}$ oder
 $\text{ZnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$.

Beispiele für Zeolithe sind Natriumalumosilikate der Formeln

$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ [Zeolith A],
 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 2 \text{NaX} \cdot 7,5 \text{H}_2\text{O}$, X= OH, Halogen, ClO_4 [Sodalith]
 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384} \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$, [Zeolith Y]
 $\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384} \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$ [Zeolith X]

5

10 oder die durch teilweisen bzw. vollständigen Austausch der Na-Atome durch Li-, K-, Mg-, Ca-, Sr- oder Zn-Atome darstellbaren Zeolithe wie

$(\text{Na},\text{K})_{10}\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Ca}_{4,5}\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$ oder
 $\text{K}_9\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$.

15

Die Hydrotalcite und/oder Zeolithe können in Mengen von beispielsweise 0,1 bis 20, zweckmäßig 0,1 bis 10 und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile CPVC, angewandt werden.

20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt nach bekannten Verfahren. Die Stabilisatoren werden dem CPVC vor der Verarbeitung in bekannter Weise zugemischt. Eine homogene Mischung kann z.B. vor der Verarbeitung mit Hilfe eines Heiz-Kühl-Mischers bei üblicherweise bis 120°C in der Heizphase erhalten werden.

25 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken. Teile und Prozente beziehen sich, wie auch in der übrigen Beschreibung, auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

26 Beispiel:

57 g des CPVC-Compounds (Zusammensetzung gemäß Tabelle I) werden in der Knetkammer eines Brabender Plasticorders bei 35 UpM und 190°C thermisch und friktiv, d.h. durch Scherkräfte, belastet. Im Abstand von jeweils 5 min werden aus der plastifizierten CPVC-Masse Proben entnommen, welche anschließend bei 180°C innerhalb von 30 1,5 min zu Prüfkörpern verpreßt werden. Von diesen Mustern wird durch farbmetrische Bestimmung der Yellowness Index (YI; DIN 5033, ASTM 1925-70) ermittelt. Geringe Yellowness Indices bedeuten gute Wirkung des Stabilisators. Darüber hinaus erfolgt die Charakterisierung der Langzeit-Thermostabilität anhand der Zeitdauer bis zum Anstieg des Drehmoments durch Vernetzung des Polymermaterials (Brabender-Zersetzungzeit). Lange Zersetzungzeiten bedeuten demnach gute Stabilisierung. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt. Es zeigt sich, 35 daß die Stabilisierung mit der Organozinnverbindung und CaO derjenigen mit der Organozinnverbindung allein überlegen ist.

40

45

50

55

Tabelle I

Brabender-Hitzetest bei 190°C		
Mischung	1	2
CPVC	100	100
Acrylat-Impact-Modifier	3	3
PMMA-Fließhilfe	1,5	1,5
Teilox, PE-Wachs	0,6	0,6
Fettsäureester	0,6	0,6
TiO ₂	0,5	0,5
Ca-Stearat	0,5	0,5
Organo-Sn-Mercaptid ¹⁾	0,8	0,8
Calciumoxid	----	1,0
Brabender-Zersetzungzeit [Minuten]	42	56
YI nach 15 Min.	20,7	20,7
YI nach 20 Min.	26,1	23,6
YI nach 25 Min.	31,0	28,2
YI nach 30 Min.	38,5	35,1
YI nach 35 Min.	53,4	42,4

¹⁾Gemisch aus 70 Gew.-Teilen (C₄H₉)₂Sn[SCH₂COO-CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉]₂ und 30 Gew.-Teilen C₄H₉Sn[SCH₂COO-CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉]₃

35 Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend chloriertes PVC (CPVC) und als Stabilisatorkombination

A) mindestens eine Organozinnverbindung einer der Formeln I bis VII

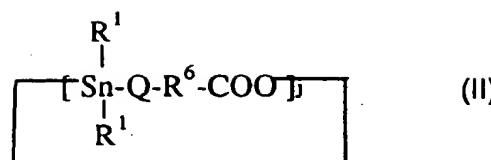


45

50

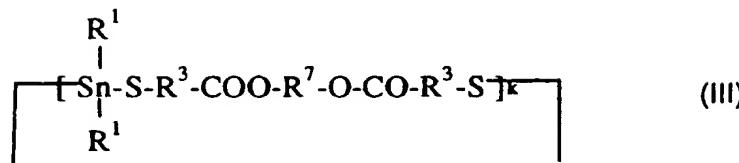
55

5



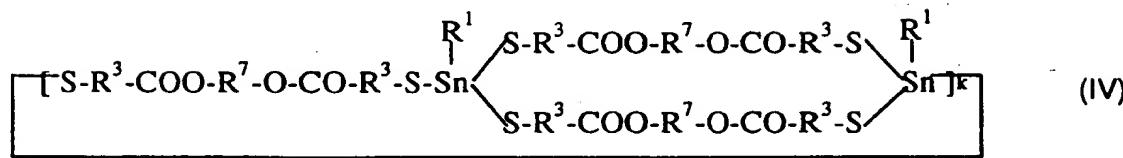
10

15



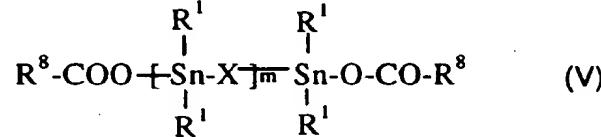
20

25



30

35



40

oder



(VII)

worin

45

R und R¹ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl oder C₃-C₁₁-Alkoxy carbonyl ethyl bedeuten, Q die Bedeutung von -S- oder -O-CO- hat und,

R², wenn Q für -S- steht, C₈-C₁₈-Alkyl oder ein Rest -R³-COO-R⁴ oder -R³-O-CO-R⁴ ist,

50

R², wenn Q für -O-CO- steht, C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, Phenyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, oder ein Rest -CH=CH-COO-R⁵ ist,

R³ Methylen, Ethylen oder o-Phenylen,

R⁴ C₅-C₁₈-Alkyl,

R⁵ C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl oder Benzyl bedeuten,

R⁶, wenn Q für -S- steht, Methylen, Ethylen oder o-Phenylen,

55

R⁶, wenn Q für -O-CO- steht, C₁-C₈-Alkylen, o-Phenylen oder eine Gruppe -CH=CH- bedeutet,

R⁷ C₂-C₄-Alkylen oder durch -O- unterbrochenes C₄-C₈-Alkylen darstellt,

R⁸ C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, Phenyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, oder ein Rest -CH=CH-COO-R⁵ ist,

X unabhängig voneinander die Bedeutung -O- oder -O-CO-R⁹-COO- hat,

5 R⁹ C₁-C₈-Alkylen, o-Phenylen oder eine Gruppe -CH=CH- bedeutet,
 p 1 oder 2, q (4-p)/2, und r > 1 sind,
 i die Zahl 1 oder 2, j eine Zahl aus dem Bereich von 1 bis 6, k eine Zahl aus dem Bereich von 1 bis 3 und
 m eine Zahl aus dem Bereich von 1 bis 4 darstellen, sowie
 B) mindestens ein Oxid und/oder Hydroxid eines Alkali- oder Erdalkalimetalls.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin in den Verbindungen der Formeln I bis IV,

10 R¹ C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet,
 R², wenn Q für -S- steht, C₈-C₁₈-Alkyl oder ein Rest -R³-COO-R⁴ ist,
 R², wenn Q für -O-CO- steht, C₇-C₁₈-Alkyl, C₈-C₁₈-Alkenyl, Phenyl, oder ein Rest -CH=CH-COO-R⁵ ist,
 R³ Methylen, Ethylen oder o-Phenylen,
 R⁴ C₅-C₁₈-Alkyl,
 R⁵ C₁-C₁₈-Alkyl oder C₅-C₇-Cycloalkyl bedeuten,
 15 R⁶, wenn Q für -S- steht, Methylen, Ethylen oder o-Phenylen,
 R⁶, wenn Q für -O-CO- steht, C₁-C₄-Alkylen, o-Phenylen oder eine Gruppe -CH=CH- bedeutet,
 R⁷ C₂-C₄-Alkylen oder durch -O- unterbrochenes C₄-C₈-Alkylen darstellt, und i die Zahl 1 oder 2, j eine Zahl
 aus dem Bereich von 1 bis 6 und k eine Zahl aus dem Bereich von 1 bis 3 darstellen.

20 3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin in den Verbindungen der Formeln I bis IV,

25 R¹ C₃-C₉-Alkyl,
 R², wenn Q für -S- steht, einen Rest -R³-COO-R⁴,
 R², wenn Q für -O-CO- steht, C₇-C₁₁-Alkyl oder einen Rest -CH=CH-COO-R⁵,
 R³ Methylen oder Ethylen,
 R⁴ C₈-C₁₂-Alkyl,
 R⁵ C₁-C₁₈-Alkyl oder Cyclohexyl,
 R⁶, wenn Q für -S- steht, Methylen oder Ethylen,
 30 R⁶, wenn Q für -O-CO- steht, eine Gruppe -CH=CH-,
 R⁷ -C₂H₄-

sowie i die Zahl 1 oder 2, j eine Zahl aus dem Bereich von 1 bis 6 und k eine Zahl aus dem Bereich von 1 bis 3 sind.

35 4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, welche als Verbindung(en) der Komponente A) solche der Formel I
 und/oder III enthalten, worin R¹ Butyl oder Octyl, R³ -CH₂-, R⁷ -C₂H₄- und im Fall Q = S, R² für -CH₂-COO-R⁴ steht,
 R⁴ C₈-C₁₂-Alkyl ist, sowie im Fall Q = O-CO, R² für -CH=CH-COO-R⁵ und R⁵ für C₁-C₁₈-Alkyl stehen.

40 5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente B) mindestens einen der Stoffe CaO,
 Ca(OH)₂, MgO und Mg(OH)₂.

45 6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die Komponente A) im CPVC zu 0,5 bis 5 Gew.% (bezogen auf
 CPVC) enthalten ist, und die Komponente B) im CPVC zu 0,1 bis 4 Gew.% (bezogen auf CPVC) enthalten ist.

7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei Komponente A) im CPVC zu 1,5 bis 2,5 Gew.% (bezogen auf
 50 CPVC) enthalten ist, und die Komponente B) im CPVC zu 0,5 bis 1,5 Gew.% (bezogen auf CPVC) enthalten ist.

8. Stabilisatorkombination für CPVC enthaltend die in Anspruch 1 beschriebenen Komponenten A) und B).

9. Verwendung der Stabilisatorkombination gemäß Anspruch 8 zum Stabilisieren von CPVC.

55 10. Verfahren zum Stabilisieren von CPVC durch Zugabe der Stabilisatorkombination gemäß Anspruch 8.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 81 0294

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
X	US-A-5 030 676 (J.M. WALLEN) * Spalte 2, Zeile 55 - Zeile 68; Ansprüche 1,2,6,7 *	1,5	C08K13/02 C08L27/24 //(C08K13/02, 3:22,5:57, 5:58)		
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8434 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 84-209543 XP002010735 & JP-A-59 120 646 (ADEKA-ARGUS CHEM KK), 12.Juli 1984 * Zusammenfassung *	1,6-10			
P,A	EP-A-0 658 594 (CIBA-GEIGY) * Seite 3, Zeile 45 - Zeile 53; Ansprüche 1,6,9,11; Beispiel 1 *	1,8			
A	GB-A-1 392 092 (B.F. GOODRICH) * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 36 * * Seite 1, Zeile 64 - Zeile 83 * * Ansprüche 1,3,4,6; Beispiele *	1,5,8			
A	GB-A-1 229 521 (B.F. GOODRICH) * Seite 1, Zeile 14 - Zeile 49 * * Ansprüche; Beispiele *	1,5,8	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6) C08K		
A	GB-A-1 229 522 (B.F. GOODRICH) * Seite 1, Zeile 14 - Zeile 53; Ansprüche 1,5,7; Beispiele *	1,5,8			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchierort	Abschließendatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	12.August 1996	Engel, S			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				

